

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001903

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-039167  
Filing date: 17 February 2004 (17.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15.02.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 3 9 1 6 7  
Application Number:

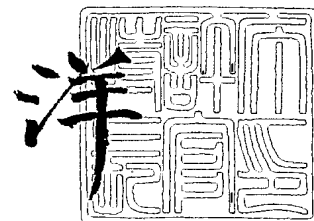
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 3 9 1 6 7 ]

出      願      人            三井化学株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0003004  
【提出日】 平成16年 2月17日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 松尾 真吾  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 松木 智昭  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 川原 信夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 古城 真一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 小野木 隆行  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 影山 文雄  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005887  
    【氏名又は名称】 三井化学株式会社  
    【代表者】 中西 宏幸  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005278  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

乳酸系樹脂 (A) 40～100重量部、ポリオレフィン樹脂 (B) 0～60重量部 (ただし、(A) と (B) の合計を 100重量部とする) およびアクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体 (C) 0.1～50重量部を含んでなることを特徴とする樹脂組成物 (D)。

**【請求項 2】**

前記共重合体 (C) がアクリル酸単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンブロックを有する共重合体である、請求項 1 記載の樹脂組成物 (D)。

**【請求項 3】**

前記共重合体 (C) がメタクリル酸メチル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンブロックを有する共重合体である、請求項 1 に記載の樹脂組成物 (D)。

**【請求項 4】**

請求項 1 記載の樹脂組成物 (D) からえられる軟化温度が 60℃以上と等価である成形物 (E)。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】共重合体を含む乳酸系樹脂組成物、およびその成形体

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、乳酸系樹脂（A）、ポリオレフィン樹脂（B）およびアクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体（C）を含む樹脂組成物（D）、および該樹脂組成物から得られる耐熱性の優れた成形物（E）に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、地球環境問題への意識が高まる中、化石原料、石油資源の枯渇、二酸化炭素の増大が問題視される結果、脂肪族ポリエステルなどの生分解性樹脂・植物を原料として合成する樹脂の研究開発が活発に行われている。特に、乳酸系樹脂は融点が160～180℃と十分に高く、また溶融成形可能であることから、実用上優れた生分解性・植物由来ポリマーとして大いに期待されている。しかし、例えばポリ乳酸は結晶化速度が遅く、さらにガラス転移点が60℃程度であるために耐熱性が低く、用途展開に限界があった。特に、例えば、ポリ乳酸非晶成形体の場合、軟化温度が60℃未満であるため、日常の使用環境下において、白化、変形等を生じやすいという問題点が指摘されている。

## 【0003】

樹脂の物性改良方法として従来から知られているものに、ポリマーブレンドあるいはポリマーアロイと言われる技術がある。種々の樹脂を強制的に混合、混練し、耐衝撃性や柔軟性、剛性、耐熱性の向上が図られている。ポリ乳酸に異種の樹脂を混合して物性を改良する試みもいくつか公知である。例えば、特開平10-251498号公報には、ポリ乳酸にシンジオタクティックポリプロピレンを1～15重量%混合して得られる、耐衝撃性の向上した乳酸系樹脂組成物が開示されている。また、特開平9-316310号公報には、ポリ乳酸に変性オレフィン化合物を混合し、ポリ乳酸の耐衝撃性を向上させる方法が開示されている。また、特開2002-37987号公報には、ポリ乳酸と熱可塑性エラストマー（エチレン-プロピレン-ジエンゴム）とが混合された、溶融特性、機械特性、耐衝撃性が改善された、乳酸系組成物が開示されている。

## 【0004】

乳酸系樹脂に異種樹脂を混合して耐熱性を向上させる方法はほとんど知られていない。特にポリ乳酸に例えば結晶化速度の速いポリプロピレンをブレンドして耐熱性を向上させる試みは知られていない。上記特開平10-251498号公報では、ブレンドするポリプロピレンは、低結晶性のシンジオタクティックポリプロピレン（結晶化度40%以下）を少量使用することが記載されている。通常の高結晶性ポリプロピレン（結晶化度60～70%）を使用すると混合分散状態が不良となり好ましくないとしている。また、シンジオタクティックポリプロピレンの使用量は15重量%以下に限定されており、15重量%を超えると均一な組成物が得られないことが記載されている。ポリ乳酸に低結晶性のシンジオタクティックポリプロピレンを15重量%以下の少量混合しただけでは、十分な耐熱性を実現することは不可能である。

【特許文献1】特開平10-251498号公報

【特許文献2】特開平9-316310号公報

【特許文献3】特開2002-37987号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明が解決しようとする課題は、乳酸系樹脂中でポリオレフィン樹脂が微分散化することにより、耐熱性の向上した樹脂組成物および耐熱性の向上した成形物を得ることである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らは、乳酸系樹脂（A）、ポリオレフィン樹脂（B）およびアクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体（C）を含む樹脂組成物（D）、および該樹脂組成物から得られる耐熱性の優れた成形物（E）が上記の課題を解決する優れた特性を有することを見出し、本発明に到達した。

## 【0007】

本発明は、以下により特定される。

（1）乳酸系樹脂（A）40～100重量部、ポリオレフィン樹脂（B）0～60重量部（ただし、（A）と（B）の合計を100重量部とする）およびアクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体（C）0.1～50重量部を含んでなることを特徴とする樹脂組成物（D）である。

（2）前記共重合体（C）がアクリル酸単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンブロックを有する共重合体である樹脂組成物（D）である。

（3）前記共重合体（C）がメタクリル酸メチル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンブロックを有する共重合体を含んでなる樹脂組成物（D）である。

（4）請求項1記載の樹脂組成物（D）からえられる軟化温度が60℃以上と等価である成形物（E）である。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明者により、乳酸系樹脂（A）、ポリオレフィン樹脂（B）およびアクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体（C）を含む樹脂組成物（D）、および該樹脂組成物から得られる耐熱性の優れた成形物（E）を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【0010】

## 〔乳酸系樹脂〕

本発明において、乳酸系樹脂（A）とは、L-乳酸及び／またはD-乳酸を主たる構成成分とする重合体およびそれを主成分とする重合体組成物を意味するものであり、乳酸単位を少なくとも50モル%以上、好ましくは75モル%以上含有する重合体を主成分とする重合体組成物をいう。乳酸の重縮合や乳酸の環状二量体であるラクチドの開環重合によって合成され、該重合体の性質を著しく損なわない範囲で乳酸と共重合可能な他のモノマーが共重合されたもの、他の樹脂、添加剤等が混合された組成物でもよい。

## 【0011】

乳酸と共重合可能なモノマーとしては、ヒドロキシカルボン酸（例えば、グリコール酸、カプロン酸等）、脂肪族多価アルコール（例えば、ブタンジオール、エチレングリコール等）や脂肪族多価カルボン酸（例えば、コハク酸、アジピン酸等）、が挙げられる。乳酸系樹脂がコポリマーの場合、コポリマーの配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれの様式でもよい。さらに、これらは少なくとも一部が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール／プロピレングリコール共重合体、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブ

タンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の二官能以上等の多価アルコール、キシリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート等のような多価イソシアネートやセルロース、アセチルセルロースやエチルセルロース等のような多糖類等が共重合されたものでもよく、少なくとも一部が、線状、環状、分岐状、星形、三次元網目構造、等のいずれの構造をとってもよく、何ら制限はない。

#### 【0012】

また、乳酸系樹脂(A)の重量平均分子量は好ましくは5万以上100万以下であり、より好ましい重量平均分子量の範囲は10万以上50万以下である。

#### 【0013】

[ポリオレフィン樹脂]

本発明で使用するポリオレフィン樹脂(B)とは、炭素原子数が2~20のオレフィンから導かれる繰返し単位からなる重合体を意味するものであり、具体的には炭素原子数が2~20のオレフィンから選ばれるオレフィンの単独重合体または共重合体である。このポリオレフィンセグメントが立体規則性を有する場合は、アイソタクティックポリオレフィン、シンジオタクティックポリオレフィンのいずれであっても良く、共重合体である場合には、その構造もランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれをとっても良い。

#### 【0014】

炭素原子数が2~20のオレフィンとしては、例えば直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、非共役ジエンなどが挙げられる。直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィンとして具体的には、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数2~20、好ましくは2~10のものが挙げられる。

#### 【0015】

環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、ビニルシクロヘキサンなどの炭素原子数が3~20、好ましくは5~15のものが挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、および $\alpha$ -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレンが挙げられる。

#### 【0016】

共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエンなどの炭素原子数が4~20、好ましくは4~10のものが挙げられる。非共役ジエンとしては、例えば1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン(DMDT)、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペンル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエンなどの炭素原子数5~20、好ましくは5~10のものが挙げられる。

#### 【0017】

また、乳酸系樹脂 (A) および共重合体 (C) を含んでなる樹脂組成物 (D) に添加するポリオレフィン樹脂 (B) の添加量や種類を適切に選択することにより、耐衝撃性や剛性、耐熱性その他の物性とのバランスを取ることができる。特に耐熱性の向上した樹脂組成物を得る場合には、ポリオレフィン樹脂として、ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、アイソタクティックブロックポリプロピレンなどから選ばれる結晶化速度の速いポリオレフィン ( $M_w: 5,000 \sim 1,000,000$ ) を少なくとも 1 種用い、乳酸系樹脂としてポリ乳酸 ( $M_w: 2,000 \sim 1,000,000$ ) とを用いることが好ましい。また、ポリオレフィン樹脂としてガラス転移点 ( $T_g$ ) が低いものを選ぶことにより、耐熱性と耐衝撃性を併せて持つ樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0018】

前記ポリオレフィン樹脂 (B) としては、デカリン中  $135^\circ\text{C}$  で測定した極限粘度 ( $[\eta]$ ) は  $0.01 \sim 15 \text{ dl/g}$ 、好ましくは  $0.1 \sim 10 \text{ dl/g}$  である。ポリオレフィン樹脂 (B) がポリエチレンの場合、DSC で測定した融点 ( $T_m$ ) は  $70 \sim 130^\circ\text{C}$  が好ましい。ポリオレフィン樹脂 (B) がプロピレンの場合、DSC で測定した融点 ( $T_m$ ) は  $70 \sim 160^\circ\text{C}$  が好ましく、さらに好ましくは  $100 \sim 160^\circ\text{C}$  であり、より好ましくは  $140 \sim 160^\circ\text{C}$  である。

#### 【0019】

##### [共重合体]

本発明において共重合体 (C) とは、アクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状およびまたはグラフト状およびまたはランダム状に結合している構造を有する共重合体である。アクリル単位を構成成分として含むセグメントにおいては、アクリル単位を少なくとも  $50 \text{ mol}\%$  以上含むことが必要であり、 $75 \text{ mol}\%$  以上含有することが好ましい。アクリル単位としては、アクリル酸単位が好ましく、好適例としてメタクリル酸メチル単位、アクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位およびアクリル酸ブチル単位を挙げることができる。これらの構成成分が複数含まれていてもよい。

#### 【0020】

本発明で使用する「プロピレン系ポリオレフィン」なる言葉は、重合体構成単位としてプロピレン単位が少なくとも  $1 \text{ mol}\%$  以上含有されるポリオレフィンを意味する。

#### 【0021】

プロピレン系ポリオレフィンセグメントの構造は、ポリオレフィン樹脂 (B) の場合と全く同様に、炭素原子数が  $2 \sim 20$  のオレフィンから導かれる繰返し単位からなる重合体を意味するものであり、具体的には炭素原子数が  $2 \sim 20$  のオレフィンから選ばれるオレフィンの単独重合体または共重合体である。このポリオレフィンセグメントが立体規則性を有する場合は、アイソタクティックポリオレフィン、シンジオタクティックポリオレフィンのいずれであっても良く、共重合体である場合には、その構造もランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれをとっても良い。

#### 【0022】

##### [共重合体]

共重合体 (C) が含有されることにより、ポリオレフィン樹脂 (B) と乳酸系樹脂 (A) との相溶性が向上し、両者がよく分散した樹脂組成物となる。相溶性、分散性の向上は、たとえば樹脂組成物の断面を電子顕微鏡等で観察することにより確認できる。共重合体 (C) を添加することにより、ポリオレフィン樹脂 (B) か乳酸系樹脂 (A) のいずれかの相が  $20 \mu\text{m}$  以下の大きさ (直径、厚み等) になることが確認できる。好適な場合には  $10 \mu\text{m}$  以下になる。共重合体 (C) を添加することにより、ポリオレフィン樹脂およびまたは共重合体 (C) が乳酸系樹脂 (A) 中に微分散化し、乳酸系樹脂耐熱性が向上するだけでなく、耐衝撃性、引っ張り伸度、引っ張り強度、曲げ強度、低温耐性、引き裂き強度などが向上する。

#### 【0023】

また、共重合体 (C) 中のアクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン



系ポリオレフィンセグメントとの共重合体組成比は、公知の方法で知ることができる。例えば、共重合体を重水素化1, 2-ジクロロベンゼンに溶解し、120℃でプロトンNMRスペクトルを測定することにより知ることができる。共重合体(C)の組成は目的に応じて適切に変更することができる。組成はアクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントとの重量比が好ましくは10/90~90/10、より好ましくは20/80~80/20である。

【0024】

また、共重合体(C)の分子量は、公知の方法で測定することができる。例えば、1, 2-ジクロロベンゼンを溶媒に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定できる。

【0025】

共重合体(C)の分子量と各セグメントの組成比とから、各セグメントの分子量を知ることができる。例えば、共重合体の重量平均分子量が4万であり、アクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントとの組成比が重量比で1:1である場合、アクリル単位を構成成分として含むセグメントの重量平均分子量は2万とプロピレン系ポリオレフィンセグメントの重量平均分子量は2万である。共重合体(C)の重量平均分子量に特に制限はないが、好ましくは2000以上20万以下、より好ましくは1万以上10万以下である。

【0026】

また、共重合体(C)の含有量は目的に応じて適切に変更できる。乳酸系樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)および共重合体(C)からなる樹脂組成物(D)に対して、共重合体(C)の添加量が増大するとポリオレフィン樹脂の分散性および衝撃強度が向上する。共重合体(C)の添加量として乳酸系樹脂(A)及びポリオレフィン樹脂(B)の合計量を100重量部としたとき、好ましくは0.1重量部以上50重量部以下であり、より好ましくは0.3重量部以上40重量部以下であり、さらに好ましくは0.5重量部以上30重量部以下である。乳酸系樹脂(A)及びポリオレフィン樹脂(B)を両方含むものに共重合体(C)を添加する場合においては、乳酸系樹脂(A)及びポリオレフィン樹脂(B)の合計を100重量部として、共重合体(C)の添加量は特に好ましくは、0.3~15重量部であり、さらに特に好ましくは0.5~10重量部である。、乳酸系樹脂(A)のみに共重合体(C)を添加する場合においては、共重合体(C)の添加量は特に好ましくは10~50重量部であり、さらに特に好ましくは15~40重量部である。

【0027】

アクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状およびまたはグラフト状およびまたはランダム状に結合している構造を有する共重合体を含んでいるかどうかは、例えば得られたポリマーの分子量、有機溶媒への溶解度、または、分光学的解析によって判断することができる。すなわち、本発明の方法で得られる共重合体の分子量が、ラクチドまたは乳酸の重合時に使用した末端官能性ポリオレフィンや変性ポリオレフィンの分子量に対して高い値を示すこと、本発明の方法で得られる共重合体を示す有機溶媒への溶解挙動が、ポリ乳酸や使用したポリオレフィンの有機溶媒への溶解挙動とは異なっていること、または、本発明の方法で得られる共重合体の末端構造を核磁気共鳴スペクトル(NMR)で解析して、ポリオレフィンセグメントとポリ乳酸セグメントとの化学的結合に由来するピークを検出することによって目的とするブロック共重合体が製造できたものと判断することができる。

【0028】

[添加物]

また、本発明に係る樹脂組成物(D)に対しては、目的に応じて他の樹脂や各種添加剤を添加する事ができる。添加する他の樹脂としては、例えば熱可塑性のものとして、ポリオレフィン、ビニル系樹脂、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミドなどなどが挙げられる。また熱硬化性ものと

して、例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は1種または二種以上を含有させることができる。

#### 【0029】

本発明に係る樹脂組成物(D)からなる成形体(E)には、目的(例えば成形性、二次加工性、分解性、引張強度、耐熱性、保存安定性、耐候性、難燃性等の向上)に応じて各種添加剤(可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、難燃剤、内部離型剤、無機添加剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、顔料、染料、核化剤、滑剤、天然物等)を添加することができる。例えば、Tダイ押出成形では、フィルム、シートのブロッキング防止やすべり性を改良するために、無機添加剤や滑剤(脂肪族カルボン酸アミド類)を添加することもできる。

#### 【0030】

無機添加剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、カオリナイト、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられ、特にシリカや炭酸カルシウムが好適である。これ等は一種又は二種以上の混合物として用いる事もできる。また、有機添加剤としては、デンプン及びその誘導体、セルロース及びその誘導体、パルプ及びその誘導体、紙及びその誘導体、小麦粉、おから、ふすま、ヤシ殻、コーヒー糟、タンパク等が挙げられる。これ等は一種又は二種以上の混合物として用いる事もできる。

#### 【0031】

##### [樹脂組成物の製造法]

以下に、本発明にかかる乳酸系樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)および共重合体(C)を含んでなる樹脂組成物(D)の製造する方法については通常熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物を製造する場合の公知の製造方法を適宜採用することができるが、例えば、高速攪拌機、又は、低速攪拌機等を用いて予め均一に混合した後、樹脂の融点以上において十分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機で溶融混練する方法、溶融時に混合混練する方法や、溶液中で混合した後溶媒を除く方法などを採用することができる。

#### 【0032】

該樹脂組成物(D)の製造は、成形体の成形前に行っても良いし、製造と成形を同時に行ってもよい。成形前に樹脂組成物を製造する場合、樹脂組成物の形状は、通常、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

#### 【0033】

##### [樹脂組成物の成形品]

以下に、本発明に係る乳酸系樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)およびアクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および/またはグラフト状および/またはランダム状に結合している構造を有する共重合体(C)を含んでなる樹脂組成物(D)からえられる成形体(E)の製造方法は公知公用の方法を用いることができる。たとえば、以下のような方法を用いて製造することができる。

(1) 押出成形 押出成形においては、本発明に係る樹脂組成物を、一般的なTダイ押出成形機で成形することにより、フィルムやシートを成形することができる。

(2) 射出成形 射出成形においては、本発明に係る樹脂組成物のペレットを溶融軟化させて金型に充填し、成形サイクル20~90秒で成形物が得られる。

(3) ブロー成形(射出ブロー成形、延伸ブロー成形、ダイレクトブロー成形)

たとえば、射出ブロー成形においては、本発明に係る樹脂組成物のペレットを、一般的な射出ブロー成形機で溶融して金型に充填することにより、予備成形体を得る。得られた予備成形体をオープン(加熱炉)中で再加熱した後、一定温度に保持された金型内に入れて、圧力空気を送出してブローすることによりブローボトルを成形することができる。

(4) 真空成形・真空圧空成形 上記(1)の押出成形と同様の方法により成形したフィルムやシートを、予備成形体とする。得られた予備成形体を加熱して、一旦、軟化させた後、一般的な真空成形機を用いて、一定温度に保持された金型内で、真空成形、又は、真空

圧空成形することにより、成形物を成形することができる。

(5) 積層体成形積層体成形においては、上記(1)の押出成形の方法で得たフィルムやシートを他の基材と接着剤や熱でラミネーションする方法や、上記(1)の押出成形の方法と同様の方法でTダイから熔融樹脂を直接、紙、金属、プラスチックなどの基材上へ押出す押出ラミネーション法、本発明の樹脂組成物などを別の押出機で各々熔融し、ダイヘッドで合流させて同時に押し出す共押出法、これらを組み合わせた共押出ラミネーションなどの方法で積層成形体を得ることができる。

(6) テープヤーン成形テープヤーン成形においては、上記(1)の押出成形と同様の方法により成形したフィルムやシートを特定の幅にスリットし、60℃～140℃の温度範囲で一軸に熱延伸し、場合によってはさらに80℃～160℃の温度範囲で熱固定することで成形物を成形することができる。

(7) 糸成形糸成形においては、押出機を用い150～240℃の温度で熔融させ紡糸口金から吐出させる熔融紡糸法により糸を得ることができる。所望によっては60℃～100℃の温度範囲で一軸に熱延伸し、場合によってはさらに80℃～140℃の温度範囲で熱固定することで糸を成形することができる。

(8) 不織布成形不織布成形においては、スパンボンド法またはメルトブローン法により成形体を成形することができる。スパンボンド法では、上記(7)の糸成形と同様の方法で、多孔の紡糸口金を通し熔融紡糸し、紡糸口金の下部に設置したエアーサックを用いて延伸しウェブを形成し、捕集面に堆積させ、さらにこれをエンボスロールと平滑ロールにて圧着、熱融着させることで不織布を得ることができる。メルトブローン法では、多孔の紡糸口金を通し吐出された熔融樹脂が加熱気体吹出口から吹き出される高速度の加熱気体と接触して微細なファイバーに繊維化され、さらに移動支持体上に堆積されることで不織布を得ることができる。

#### 【0034】

本発明に係る乳酸系樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)および共重合体(C)を含んでなる樹脂組成物(D)により、単なるポリオレフィンとポリ乳酸系樹脂のみが混合されただけの樹脂組成物より耐熱性、耐衝撃性、引っ張り伸度、引っ張り強度、曲げ強度、低温耐性、引き裂き強度の優れた成形物が提供される。該成形物は軟化温度が60℃以上、好ましくは65℃以上であり、従来のポリ乳酸では実用上不十分であった分野に適用することができる。本発明において該軟化温度の測定方法は、TMA5200(セイコーインスツルメント社製)を用い、直径1mmの圧子を用いて50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、窒素気流下、2℃/分の昇温条件で実施し、針入温度を読み取って変形温度としたものをいう(JIS K7196)。

#### 【0035】

##### [樹脂組成物の用途]

本発明の樹脂組成物(D)は、上述した種々の成形加工方法により成形することができる、特に限定されることなく様々な用途に好適に使用することができる。また、これらの成形品は、電気・電子部品、建築部材、土木部材、農業資材、自動車部品および日用品、各種フィルム、通気性フィルムやシート、一般産業用途及びレクリエーション用途に好適な発泡体、糸やテキスタイル、医療又は衛生用品、などの各種用途に利用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0036】

以下に、実験例を示し、本発明の内容を詳細に説明するが、本発明はこの方法に制限されるものではない。

#### 【0037】

##### [調製例1]

(末端位に水酸基を有するポリプロピレンの製造)

三井化学社製ポリプロピレン([ $\eta$ ]=7.6)を、プラストミルを用いて窒素雰囲気下、360℃で熱分解処理した。処理して得られた重合体の数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、ゲ

ル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) による分子量測定から、 $2650 \text{ g/mol}$ であった。IR分析の結果から、1重合体鎖当たり0.74個のビニリデン基が存在することが確認された。

#### 【0038】

この末端ビニリデン基含有ポリプロピレン  $25.0 \text{ g}$  を充分窒素置換した  $1000 \text{ ml}$  のガラス製反応器に入れ、デカン  $800 \text{ ml}$  およびジイソブチルアルミニウムヒドリド  $6 \text{ mmol}$  を加えて  $140^\circ\text{C}$  で6時間加熱撹拌を行った。デカン溶液を  $140^\circ\text{C}$  に保ちながら、乾燥空気を  $200 \text{ リットル/h}$  の流量で6時間供給しつづけた後、 $100^\circ\text{C}$  の溶液温度で  $10 \text{ ml}$  のイソブチルアルコールを加えた。反応溶液を、 $1 \text{ N}$  塩酸水  $50 \text{ ml}$  を含んだメタノール ( $1.5 \text{ L}$ ) / アセトン ( $1.5 \text{ L}$ ) 混合溶液中に加えてポリマーを析出させ、濾過により回収したポリマーを  $80^\circ\text{C}$ 、減圧下、10時間乾燥して  $24.8 \text{ g}$  のポリマーを得た。NMR分析の結果、ポリマー末端に水酸基が存在しており、ポリマー片末端の40%が水酸基であった。

#### 【0039】

(ラジカル重合開始末端を有す末端エステル化ポリプロピレンの製造)

上記により得られた末端水酸基含有ポリプロピレン  $57.4 \text{ g}$  を、脱気窒素置換された  $1 \text{ L}$  2口ナスフラスコに入れ、乾燥トルエン  $500 \text{ ml}$ 、トリエチルアミン  $4.1 \text{ ml}$ 、2-ブロモイソブチルプロミド  $3.1 \text{ ml}$  をそれぞれ添加し、 $80^\circ\text{C}$  に昇温し、3時間加熱撹拌した。

#### 【0040】

スラリー状反応混合液にメタノール  $20 \text{ ml}$  を加え、室温まで冷却した後、ポリマーをガラスフィルターで濾過した。このとき、ガラスフィルター上のポリマーをメタノール  $100 \text{ ml}$  で2回、 $1 \text{ N}$  塩酸  $100 \text{ ml}$  で2回、純水  $100 \text{ ml}$  で2回、メタノール  $100 \text{ ml}$  で2回順次洗浄した。ポリマーを  $50^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ Torr}$  の減圧条件下で10時間乾燥させた。 $1 \text{ H-NMR}$  の結果、末端水酸基がエステル化されたポリマーを得た。

#### 【0041】

(PP-b-PMMAの製造)

ジムロートと撹拌棒を取り付けた  $500 \text{ mL}$  ガラス製反応器を十分に窒素ガスで置換し、上記末端エステル化ポリプロピレン  $28.8 \text{ g}$ 、メタクリル酸メチル (MMA)  $30.3 \text{ ml}$ 、 $\alpha$ -キシレン  $98.2 \text{ ml}$  を入れ、ゆっくり撹拌しながら  $120^\circ\text{C}$  まで昇温させた。別の窒素置換されたシュレンク瓶に臭化銅 (I)  $100 \text{ mg}$ 、 $\text{N, N, N}', \text{N}''$ -ペンタメチルジエチルトリアミンの  $2 \text{ M}$   $\alpha$ -キシレン溶液  $0.63 \text{ ml}$ 、 $\alpha$ -キシレン  $5.0 \text{ ml}$  を混合させた均一溶液を重号器に導入し  $120^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $350 \text{ rpm}$  で撹拌させながら MMA の重合を開始した。7.0時間後、トルエン  $150 \text{ ml}$  を加え希釈し、イソブチルアルコール  $20 \text{ ml}$  を加え、室温まで冷却した。重合混合液をメタノール  $1.5 \text{ L}$  に注ぎポリマーを析出させた。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別し、メタノール  $20 \text{ ml}$  で2回洗浄した後、 $80^\circ\text{C}$ 、 $15 \text{ Torr}$  の減圧条件下で10時間乾燥させた。

#### 【0042】

核磁気共鳴 (NMR) 分析の結果より、約  $33 \text{ wt}\%$  の未反応のホモポリプロピレンを含む、 $36.3 \text{ wt}\%$  のメタクリル酸メチルセグメントを有すポリプロピレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (C-1) を得た。

#### 【0043】

[調製例2]

(PP-b-PMMAの製造(2))

ジムロートと撹拌棒を取り付けた  $500 \text{ mL}$  ガラス製反応器を十分に窒素ガスで置換し、調製例3に記載の方法と同様の方法で得られた末端エステル化ポリプロピレン  $17.3 \text{ g}$ 、メタクリル酸メチル (MMA)  $48.5 \text{ ml}$ 、 $\alpha$ -キシレン  $58.7 \text{ ml}$  を入れ、ゆっくり撹拌しながら  $120^\circ\text{C}$  まで昇温させた。別の窒素置換されたシュレンク瓶に臭化銅 (I)  $60 \text{ mg}$ 、 $\text{N, N, N}', \text{N}''$ 、 $\text{N}''$ -ペンタメチルジエチルトリアミンの  $2$

M-オーキシレン溶液 0.38 ml、o-オーキシレン 5.0 ml を混合させた均一溶液を重量器に導入し、120℃、350 rpm で攪拌させながら MMA の重合を開始した。7.0 時間後、トルエン 150 ml を加え希釈し、イソブチルアルコール 20 ml を加え、室温まで冷却した。重合混合液をメタノール 1.5 L に注ぎポリマーを析出させた。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別し、メタノール 20 ml で 2 回洗浄した後、80℃、15 Torr の減圧条件下で 10 時間乾燥させた。

核磁気共鳴 (NMR) 分析の結果より、20 wt % の未反応のホモポリプロピレンを含む、59.9 wt % のメタクリル酸メチルセグメントを有すポリプロピレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (C-2) を得た。

【0044】

[実施例 1]

三井化学製ポリ乳酸 (登録商標 LACEA グレード H-100: A-1) 50 重量パーセントおよび三井化学製ポリプロピレン (登録商標三井ポリプロ、グレード J106: B-1) 50 重量パーセントおよび前記三井化学製ポリ乳酸 (A-1) および前記三井化学製ポリプロピレン (B-1) 合計 100 重量部に対して前記ポリプロピレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (C-1) 5 重量部を混合し、東洋精機社製ラボプラストミルを用いて温度 200℃、時間 5 分、回転数 100 rpm の条件で混練した。得られた樹脂組成物は目視では均一であった。一部をとり、断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、ポリ乳酸相が島相、ポリプロピレンが海相となっており、島相の大きさはおよそ 5 μm 以下であった。

【0045】

上記で得られた樹脂組成物を温度 200℃、圧力 100 kg/cm<sup>2</sup>、加圧時間 5 分の条件でプレス成形し、厚さ 1 mm、一辺 40 mm の正形状のプレス片を得た。得られたプレス片を一辺 5 mm × 5 mm の正形状に切り出し、試験片とした。耐熱性の試験は JIS K7196 に記載の方法に準じて行った。具体的には、TMA 5200 (セイコーインスツルメンツ社製) を用い、直径 1 mm の圧子を用いて 50 gf/cm<sup>2</sup> の荷重をかけ、窒素気流下、2℃/分の昇温条件で実施し、針入温度を読み取って軟化温度とした。この試験片の軟化温度は 72℃であった。

【0046】

[実施例 2]

三井化学製ポリ乳酸 (登録商標 LACEA グレード H-100: A-2) 50 重量パーセントおよび三井化学製ポリプロピレン (登録商標三井ポリプロ、グレード J106: B-2) 50 重量パーセントおよび前記三井化学製ポリ乳酸 (A-2) および前記三井化学製ポリプロピレン (B-2) 合計 100 重量部に対して前記ポリプロピレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (C-2) 5 重量部を用いた他は実施例 1 と同様に混合して得られた樹脂組成物は目視では均一であった。一部をとり、断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、ポリ乳酸相が島相、ポリプロピレンが海相となっており、島相の大きさはおよそ 5 μm 以下であった。

【0047】

上記で得られた樹脂組成物を用いて実施例 1 と同様に JIS K7196 に記載の方法に準じて軟化温度を測定した。この試験片の軟化温度は 67℃であった。

【0048】

[実施例 3]

三井化学製ポリ乳酸 (登録商標 LACEA グレード H-100) 50 重量パーセントおよび前記ポリプロピレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (C-1) 50 重量パーセントを用いた他は実施例 1 と同様に混合して得られた樹脂組成物は目視では均一であった。一部をとり、断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、ポリ乳酸相が海相、ポリプロピレンが島相となっており、島相の大きさはおよそ 5 μm 以下であった。

【0049】

上記で得られた樹脂組成物を用いて実施例 1 と同様に JIS K7196 に記載の方法

に準じて軟化温度を測定した。この試験片の軟化温度は 64℃であった。

【0050】

[比較例 1]

三井化学製ポリ乳酸（登録商標 LACEA グレード H-100）100 重量パーセントを用いた他は実施例 1 と同様に溶融・成形を行なった。得られた樹脂を用いて実施例 1 と同様に JIS K7196 に記載の方法に準じて軟化温度を測定した。この試験片の軟化温度は 55℃であった。

【0051】

[比較例 2]

三井化学製（登録商標 LACEA グレード H-100）50 重量パーセントおよび三井化学製ポリプロピレン（登録商標三井ポリプロ、グレード J106）50 重量パーセントを用いた他は実施例 1 と同様に混合を行なった。得られた樹脂組成物の一部をとり、断面を光学顕微鏡で観察したところ、ポリ乳酸相が海相、ポリプロピレンが島相となっており、島相の大きさはおよそ 30 μm であった。

【0052】

三井化学製（登録商標 LACEA グレード H-100）50 重量パーセントおよび三井化学製ポリプロピレン（登録商標三井ポリプロ、グレード J106）50 重量パーセントを用いた他は実施例 1 と同様に混合・成形を行なった。得られた樹脂を用いて実施例 1 と同様に JIS K7196 に記載の方法に準じて軟化温度を測定した。この試験片の軟化温度は 58℃であった。

【0053】

以上の結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、比較例に示したものよりも高い耐熱性と分散性を示している。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】耐熱性に優れた樹脂組成物および成形物の提供。

【解決手段】乳酸系樹脂（A）、ポリオレフィン樹脂（B）アクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体（C）を含む樹脂組成物（D）を調製し、成形する。

特願 2 0 0 4 - 0 3 9 1 6 7

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日  
住所変更  
東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号  
三井化学株式会社